

>Title:

**JP2002121284A2: METHOD FOR  
REFINING POLYORGANOSILOXANE  
LATEX**

Derwent Title:

Purification of  
polyorganosiloxane latex  
used as aqueous coating  
material, involves  
polymerizing emulsion of  
organosiloxane and vinyl  
polymerizable functional  
group containing  
siloxane, and filtering  
obtained latex  
[Derwent Record]

Country:

JP Japan  
A2 Document Laid open  
to Public inspection !

[View  
Image](#)

Kind:

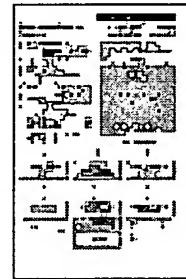
Inventor:

**TOMITA HAJIME;**  
**HASHIBA ATSUSHI;**

1 page

Assignee:

**NIPPON A & L KK**  
[News](#), [Profiles](#), [Stocks](#)  
and More about this  
company



Published / Filed:

**2002-04-23 / 2000-10-18**

Application  
Number:

**JP2000000317753**

IPC Code:

Advanced: **C08G 77/06**;  
Core: **C08G 77/00**;  
IPC-7: **C08G 77/06**;

Priority Number:

2000-  
10-18 **JP2000000317753**

Abstract:

**PROBLEM TO BE  
SOLVED:** To provide a  
method for refining a  
polyorganosiloxane latex  
as a raw material for  
impact resistance  
improvers having good  
color developability  
and/or appearance or for  
an aqueous coating  
material.

**SOLUTION:** This  
method for refining a  
polyorganosiloxane latex  
is characterized by  
comprising the following  
process: an emulsion  
prepared by emulsifying  
by using both an  
emulsifier and water an  
organosiloxane-based

mixture comprising an organosiloxane and a vinyl-polymerizable functional group-containing siloxane or, as necessary, containing a siloxane-based crosslinking agent, is put to polymerization at high temperatures in the presence of an acid catalyst to produce a polyorganosiloxane latex, which, in turn, is filtered by using a filter aid.

COPYRIGHT: (C)  
2002,JPO

Family:

None

Other Abstract  
Info:

CHEMABS 136(21)  
326786T CHEMABS 136  
(21)326786T

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-121284

(P2002-121284A)

(43)公開日 平成14年4月23日 (2002. 4. 23)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 8 G 77/06

識別記号

F I

C 0 8 G 77/06

テ-マ-コ-ト<sup>8</sup> (参考)

4 J 0 3 5

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁)

(21)出願番号

特願2000-317753(P2000-317753)

(22)出願日

平成12年10月18日 (2000. 10. 18)

(71)出願人 399034220

日本エイアンドエル株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 富田 一

愛媛県新居浜市菊本町2丁目10番2号 日

本エイアンドエル株式会社内

(72)発明者 橋場 篤志

愛媛県新居浜市菊本町2丁目10番2号 日

本エイアンドエル株式会社内

Fターム(参考) 4J035 BA04 CA061 CA13K CA13N

EB02 EB08 FB06 LA04 LA08

LB01

(54)【発明の名称】 ポリオルガノシロキサンラテックスの精製方法

(57)【要約】

【課題】 優れた発色性や外観を示す耐衝撃改良材や水性コーティング材の原料としてのポリオルガノシロキサンゴムラテックスの提供。

【解決手段】 オルガノシロキサンとビニル重合性官能基含有シロキサンからなるオルガノシロキサン系混合物、またはさらに必要に応じてシロキサン系架橋剤を含む混合物を乳化剤と水によって乳化させたエマルジョンを、酸触媒を用いて高温下で重合させて得られたポリオルガノシロキサンラテックスを、濾過助剤を用いて濾過することを特徴とするポリオルガノシロキサンラテックスの精製方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オルガノシロキサンとビニル重合性官能基含有シロキサンからなるオルガノシロキサン系混合物、またはさらに必要に応じてシロキサン系架橋剤を含む混合物を乳化剤と水によって乳化させたエマルジョンを、酸触媒を用いて高温下で重合させて得られたポリオルガノシロキサンラテックスを、濾過助剤を用いて濾過することを特徴とするポリオルガノシロキサンラテックスの精製方法。

【請求項2】 濾過助剤がケイソウ土である請求項1記載のポリオルガノシロキサンラテックスの精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐衝撃性樹脂のゴム原料や水性エマルジョン塗料の原料として使用されるポリオルガノシロキサンラテックスの精製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリオルガノシロキサンの乳化重合法としては、米国特許2,891,920号、同3,294,725号明細書等に記載されている方法、すなわちオルガノシロキサンとグラフト交叉剤をアルキルベンゼンスルホン酸などの乳化剤存在下、例えばホモジナイザー等を用いて煎断混合し、その混合物と重合触媒及び水とを加熱しラテックスを得る方法が開示されている。

【0003】 米国特許4,620,878号には、極性官能基を有したポリオルガノシロキサンとポリオルガノシロキサンに不溶性の乳化剤を用いて濃厚な状態で乳化分散させた後、大量の水の中に投入し、エマルジョンを得る方法が開示されている。特開昭62-141029号公報には水と重合触媒からなる重合媒質に、ジオルガノシロキサンと界面活性剤と水からなるエマルジョンを添加し、0.15μm以下のマイクロエマルジョンを製造する方法が開示されている。更に、特開平5-194740号公報には、温度60℃以上の酸水溶液に対して、滴下終了時のオルガノシロキサン系混合物／(酸+乳化剤)の重量比が100/2～12となるように毎分5重量%以下の速度で滴下させて重合することによる、数平均粒子径が0.01μm以下でかつ粒子径の標準偏差が0.07以下であるポリオルガノシロキサンラテックスの製造方法が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、米国特許4,620,878号に記載された方法は、極性官能基を有したポリオルガノシロキサンのみにしか有効ではなく、しかも大量の水を使用するため、希薄なエマルジョンしか得られず、グラフト重合などの用途に耐えるものではなかった。また、特開昭62-141029号公報に記載された方法では、使用的乳化剤と重合触媒の

量がジオルガノシロキサンに対して0.15～6倍と多く、エマルジョンの粒子径分布が広いものしか得られないため、グラフト重合やこれと他の樹脂を混合した樹脂成分の着色を減少させることが困難であった。更に、特開平5-194740号公報に記載された方法では、グラフト重合体にポリオルガノシロキサンの低分子量成分に由来する着色及び外観不良が認められる。通常、重合後に未重合物や低分子量物を回収装置によって取り除く方法が既知であるが、グラフト重合体の着色を軽減することは不十分であった

【0005】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明の要旨は、オルガノシロキサンとビニル重合性官能基含有シロキサンからなるオルガノシロキサン系混合物、またはさらに必要に応じてシロキサン系架橋剤を含む混合物を乳化剤と水によって乳化させたエマルジョンを、酸触媒を用いて高温下で重合させて得られたポリオルガノシロキサンラテックスを、濾過助剤、特にケイソウ土を用いて濾過することによってラテックス中に残存している未重合物や低分子量物による着色の悪影響を軽減したポリオルガノシロキサンラテックスを精製する方法にある。

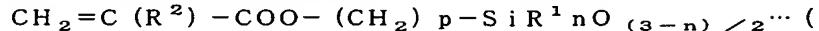
【0006】

【発明の実施の形態】 以下に、本発明につき詳細に説明する。本発明において用いられるオルガノシロキサンとしては、3員環以上の各種のオルガノシロキサン系環状体が挙げられるが、その中でも3員環から6員環が好ましい。具体的には、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロヘキサメチルシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン等が挙げられ、これらは単独または2種以上混合して用いられる。オルガノシロキサン系混合物中におけるオルガノシロキサンの量は通常50重量%以上であり、好ましくは70重量%以上である。

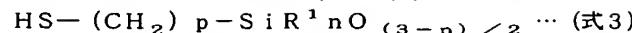
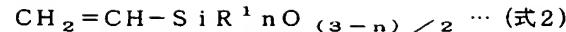
【0007】 シロキサン系架橋剤としては、3官能性または4官能性のシラン系架橋剤、例えばトリメトキシメチルシラン、トリメトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブロキシシラン等が用いられる。特に、4官能性の架橋剤が好ましい。この中でも、テトラエトキシシランが特に好ましい。オルガノシロキサン系混合物中における架橋剤の使用量は通常0.1～30重量%で有り、好ましくは0.5～10重量%である。

【0008】 シロキサン系グラフト交叉剤としては、次の(式1)～(式3)で表される単位を形成し得る化合物が用いられる。

【0009】



式1)



(式1)～(式3)において、 $R^1$ はメチル基、エチル基、プロピル基を、 $R^2$ は水素原子またはメチル基を、 $n$ は0、1または2を、 $p$ は1～6の整数を示す。

【0010】(式1)で表される(メタ)アクリロイルオキシシランが好ましい。具体的には、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジエチルエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルエチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0011】(式2)の具体例としては、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン等が挙げられる。

【0012】(式3)の具体例としては、 $\gamma$ -メルカブトプロピルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メルカブトプロピルメトキシジメチルシラン、 $\gamma$ -メルカブトプロピルジエトキシメチルシラン等が挙げられる。

【0013】オルガノシロキサン系混合物中におけるグラフト交叉剤の使用量は、0.05～1.0重量%が好ましく、0.1～5重量%の割合が好ましい。

【0014】乳化剤としては、通常のアニオン系乳化剤もしくはノニオン系乳化剤が使用される。アニオン系乳化剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルスルホン酸ナトリウム、スルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エステルナトリウム、アルケニルカルボン酸カリウム、N-ラウロイルザルコシンナトリウム、オレイン酸カリウム、等の中から選ばれた乳化剤が使用される。特にアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルスルホン酸ナトリウムなどスルホン酸系の乳化剤が好ましい。ノニオン系乳化剤としては、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等が使われる。

【0015】これらの乳化剤は、オルガノシロキサン系混合物に対して、0.05～5重量%の範囲で使用される。0.05重量%未満では分散状態が不安定となり、5重量%を越えて使用すると、乳化剤に起因するグラフト重合体の着色が甚だしくなるので好ましくない。オルガノシロキサン系混合物と乳化剤に添加する水は、オルガノシロキサン系混合物の1.5倍～9倍の範囲であることが好ましい。添加する水が、この範囲より少ないと分散安定性不安定となり、粒子径の安定したポリオルガノシロキサンラテックスが得られない傾向を示す。又、この範囲より多く水を添加すると、得られるポリオルガノシロキサンの濃度が低下するために、グラフト重合の

原料としても不適当になる。また、蒸発させるべき水分が多いため塗料の原料としても不適当になる。

【0016】このオルガノシロキサン系混合物、乳化剤及び水を混合する方法は、高速攪拌による混合・ホモジナイザーなどの高圧乳化装置による混合があるが、ホモジナイザーを使用した方法は、ポリオルガノシロキサンラテックスの粒子径の分散が小さくなるので好ましい。

【0017】酸水溶液に用いられる酸触媒としては、脂肪族スルホン酸・脂肪族ナフタレンスルホン酸などのスルホン酸類及び硫酸・塩酸・硝酸などの鉱酸類が挙げられる。これらの酸触媒は一種又は二種を組み合わせて用いられる。又、これらの中では、ポリオルガノシロキサンの安定作用にも優れている点で脂肪族ベンゼンスルホン酸が好ましく、ドデシルベンゼンスルホン酸が特に好ましい。ドデシルベンゼンスルホン酸と鉱酸とを併用すると、ポリオルガノシロキサンの乳化剤成分に起因する着色を低下させる事ができる。

【0018】本発明における精製方法において使用する濾過助剤としては、ケイソウ土、パーライト、セルロース、活性炭等が挙げられるが、特にケイソウ土を使用することが望ましい。また特に使用するケイソウ土における粒子径について特に定めは無いが、効率的に濾過するために好ましくは、粒子径が10 $\mu m$ ～40 $\mu m$ の範囲にあるものの重量分率が80%以上のケイソウ土を用いる事が望ましい。また、濾過の方法については特に制限はないが、通常、濾過助剤の一部分をプレコートに用い、残りをラテックスに添加して濾過する事が好ましい。

【0019】また、本発明におけるポリオルガノシロキサンラテックスの重量平均粒子径については特に制限はなく、使用に供される用途に応じて適宜調整すればよいが、通常は0.01～10 $\mu m$ 程度の範囲である。さらに、本発明にて得られたポリオルガノシロキサンラテックスは、例えば塗料用の原料として使用できる。また耐衝撃性樹脂の原料ゴムとして使用することもでき、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル、アクリロニトリル等のシアン化ビニルやその他メチルアクリレート、メチルメタクリレート等の、アルキル(メタ)アクリレート、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和カルボン酸、マレイミド等をグラフト重合してなる樹脂は、発色性や外観に優れることより、必要に応じて他の熱可塑性樹脂、例えばA-S樹脂、M-S樹脂、A-B-S樹脂、A-E-S樹脂、A-A-S樹脂等のスチレン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂等のエンジニアリングプラスチックス、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂等とのポリマーアロイとして各種用途、例えば車両用内外装部品、OA機器部品、家電部品、建材用部品等、通常

のプラスチック類が使用されるあらゆる用途に使用することができる。

【0020】【実施例1および比較例1】オクタメチルシクロテトラシロキサン97.5部、テトラエトキシシラン2部、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン0.5部からなるオルガノシロキサン系混合物に、ドデシルベンゼンスルホン酸1部を溶解した水100部を加え、ホモミキサーにて10,000 rpmで予備攪拌した後、ホモジナイザーにより200 kg/cm<sup>2</sup>の圧力で乳化、分散させ、オルガノシロキサンラテックスを得た。この混合液を、コンデンサー及び攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに移し、攪拌混合しながら80℃で5時間加熱した後、冷却した。次いでこの反応物を5℃で48時間保持した後、1Nの苛性ソーダ水溶液で中和した。このようにして平均粒子径0.19ミクロンのポリオルガノシロキサンゴムラテックス(A-1)を得た。

【0021】次に500ccの吸引ろ過瓶にブフナー型ロートを取り付け、No.1ろ紙を装着し、吸引ろ過瓶は循環アスピレーターで減圧した。純水100gに対してケイソウ土2gを分散して吸引ろ過し、プレコート層を作成し、その後上記ラテックス(A-1)100gに対してケイソウ土1gを分散して吸引ろ過した。このようにしてケイソウ土ろ過済みポリオルガノシロキサンゴムラテックス(A-2)を得た。

【0022】【実施例2および比較例2】オクタメチルシクロテトラシロキサン97.5部、テトラエトキシシラン2部、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン0.5部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1部、純水300部の混合液を超音波式乳化機にて1時間混合し、オルガノシロキサンエマルジョンを調整した。次に、窒素置換したガラスリアクターに、純水100部、ドデシルベンゼンスルホン酸8部を仕込み、90℃に昇温し、先に調整したオルガノシロキサンエマルジョンを5時間にわたって滴下した。滴下終了後そのまま90℃にて2時間重合を継続し、さらにその後室温で72時間保持した後、水酸化ナトリウム水溶液でpH=7.0に調整した。このようにして平均粒子径0.06ミクロンのポリオルガノシロキサンゴムラテックス(A-3)を得た。

【0023】次に、前述と同様のケイソウ土ろ過を実施してケイソウ土ろ過済みポリオルガノシロキサンゴムラテックス(A-4)を得た。

【0024】【ポリオルガノシロキサンゴムラテックスの評価】窒素置換したガラスリアクターに、前述ポリオルガノシロキサンゴムラテックス(A-2)50部(固体分換算)と純水10部、デキストリン0.2部、無水ピロリン酸ナトリウム0.1部および硫酸第1鉄0.05部を添加した後、70℃に昇温した。その後、アクリロニトリル15部、スチレン35部、クメンハイドロパー-オキサイド0.3部の混合液および純水20部にオレイン酸カリウム1.0部を溶解した乳化剤水溶液を4時間に亘り連続添加した。その後、重合を3時間継続し、重合を終了した。その後、塩析・脱水・乾燥し、グラフト重合体を得た。

【0025】上記で得られたグラフト共重合体40部、AS樹脂「ライタックA 100PC」(日本エイアンドエル(株)製)60部、およびカーボン#45(三菱化学(株)製)0.5部を混合し、40mm二軸押出機を用いて240℃にて溶融混練し着色ペレットを得た。得られた着色ペレットより射出成形機にて100×60×3mm<sup>3</sup>の試験片を作成し、発色性(漆黒性)およびフローマークを目視で評価した。発色性については極めて良好○、良好○、不良×とし、フローマークについては、フローマーク無しを○、有りを×とした。結果を表1に示す。

【0026】ポリオルガノシロキサンゴムラテックスA-4およびA-1, A-3についても同様の処理を施し、樹脂に混合した場合の発色性およびフローマークを評価した。結果を表1に示す。

#### 【0027】

#### 【表1】

	実施例		比較例	
	1	2	1	2
ポリオルガノシロキサン	A-2	A-4	A-1	A-3
ケイソウ土ろ過	有り	有り	無し	無し
発色性	○	◎	×	×
フローマーク	○	○	×	×

【0028】【発明の効果】以上のとおり、本発明の方法によれば、ケイソウ土ろ過を実施する事によって、従来にない優れた発色性や外観を示す耐衝撃改良材や水性コーティング材の原料としてのポリオルガノシロキサンゴムラテックスを得る事ができる。